


Perfluoroalkyl group-containing 1,2-naphthoquinone diazide compounds and reproduction materials produced therefrom

Patent Number: ☐ US4839256
 Publication date: 1989-06-13
 Inventor(s): MUELLER WERNER H (US)
 Applicant(s):: HOECHST AG (DE)
 Requested Patent: ☐ EP0167778, B1
 Application Number: US19870088980 19870821
 Priority Number(s): DE19843421471 19840608
 IPC Classification: G03C1/54
 EC Classification: G03F7/004F, G03F7/022
 Equivalents: ☐ DE3421471, ☐ JP61023149

Abstract

Light-sensitive perfluoroalkyl group-containing 1,2-naphthoquinone diazide compounds and reproduction materials comprising a support and a light-sensitive layer containing such compounds useful in producing planographic printing plates for waterless printing. The 1,2-naphthoquinone diazide compounds correspond

to the formula I.  (I) wherein Ar denotes a mononuclear to trinuclear aromatic radical D is a 1,2-naphthoquinone-2-diazide-4-sulfonyl radical or a 1,2-naphthoquinone-2-diazide-5-sulfonyl radical, RF is a perfluoroalkyl radical having from 5 to 15 carbon atoms, W is a single bond or is selected from the group consisting of -(CH₂)_mCOO -(CH₂)_mOOCCHR₂O -(CH₂)_mOCOH₂oCOO -(CH₂)_mOOC -(CH₂)_mOCCoH₂oCOO -(CH₂)_mSO₂NH -(CH₂)_mOOCCHCHCOO -C₆H₄SO₂NH -(CH₂)_mCO -(CH₂)_mCONH -(CH₂)_mSO₃ -(CH₂)_mOCCoH₂oCONH -C₆H₄SO₃ -(CH₂)_mOOCCHCHCONH, - R₁ is hydrogen, halogen, an alkyl or alkoxy group having from 1 to 5 carbon atoms, an acetyl or a propionyl, R₂ is an alkyl group having from 1 to 12 carbon atoms, m is 0 or a number from 1 to 6, n is a number from 1 to 3, o is a number from 1 to 12, and p is a number from 1 to 3.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: 85106567.2

⑤① Int. Cl.⁴: **C 07 C 143/68**
G 03 F 7/08

②② Anmeldetag: 29.05.85

③① Priorität: 08.06.84 DE 3421471

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 15.01.86 Patentblatt 86/3

④④ Benannte Vertragsstaaten:
 CH DE FR GB LI

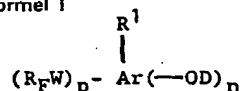
⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
 Postfach 80 03 20
 D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑦② Erfinder: **Müller, Werner H., Dr. Dipl.-Chem.**
 22 Coveside Ct.
 East Greenwich, R.I. 02818(US)

⑤④ Perfluoralkylgruppen aufweisende 1,2-Naphthochinondiazidverbindungen und Reproduktionsmaterialien, die diese Verbindungen enthalten.

⑤⑦ Perfluoralkylgruppen aufweisende 1,2-Naphthochinondiazidverbindungen und Reproduktionsmaterialien, die diese Verbindungen enthalten

Es wird ein lichtempfindliches Reproduktionsmaterial für die Herstellung von wasserlos druckenden Flachdruckformen aus einem Schichtträger und einer lichtempfindlichen Schicht beschrieben, die ein 1,2-Naphthochinon-diazid der allgemeinen Formel I



enthält, worin

Ar einen ein-bis dreikernigen aromatischen Rest,
 D einen 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder einen 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylrest,

R_F einen Perfluoralkylrest mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen,

W eine Einfachbindung oder eine der Gruppen

-(CH ₂) _m COO-	-(CH ₂) _m OOC-CHR ² -O-
-(CH ₂) _m O-C ₆ H ₂₀ -COO-	-(CH ₂) _m OOC-
-(CH ₂) _m OOC-C ₆ H ₂₀ -COO-	-(CH ₂) _m SO ₂ NH-
-(CH ₂) _m OOC-CH=CH-COO-	-C ₆ H ₄ SO ₂ NH-
-(CH ₂) _m CO-	-(CH ₂) _m CONH-
-(CH ₂) _m SO ₂ -	-(CH ₂) _m OOC-C ₆ H ₂₀ -CONH-
-C ₆ H ₄ SO ₂ -	-(CH ₂) _m OOC-CH=CH-CONH-

R¹ ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Acetyl- oder Propionylgruppe,

R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 m 0 oder eine Zahl von 1 bis 6,
 n eine Zahl von 1 bis 3,
 o eine Zahl von 1 bis 12 und
 p eine Zahl von 1 bis 3
 bedeutet.

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

84/K051

- 1 -

28. Mai 1985
WLK-Dr.N.-ur

Perfluoralkylgruppen aufweisende 1,2-Naphthochinondiazid-
verbindungen und Reproduktionsmaterialien, die diese
Verbindungen enthalten

5

Die Erfindung betrifft lichtempfindliche, Perfluoralkyl-
gruppen aufweisende 1,2-Naphthochinondiazidverbindungen
und lichtempfindliche Reproduktionsmaterialien, die diese
Verbindungen enthalten und zur Herstellung von Druckfor-
men für den wasserlosen Offsetdruck geeignet sind.

10

Beim wasserlosen Flachdruck, insbesondere Offsetdruck
wird - im Unterschied zum üblicherweise eingesetzten Off-
setdruck - beim Drucken die Differenzierung in Bild- und
Nichtbildstellen nicht durch das gleichzeitige Einwirken
von Wasser oder wasserhaltigen Flüssigkeiten einerseits
und Druckfarbe andererseits bewirkt, sondern die Dif-
ferenzierung erfolgt in der Regel durch eine unterschied-
liche Wechselwirkung zwischen farbannehmenden und (nicht-
wasserfeuchten) farbabweisenden Stellen auf einer Druck-
plattenoberfläche mit der Druckfarbe. Aus dem Stand der
Technik sind dazu beispielsweise die folgenden Druck-
schriften bekannt:

15

20

25

In der DE-C 15 71 890 (= US-A 3 677 178) wird eine Druck-
platte beschrieben, die auf einem Trägermaterial aus
einem Metall, einem Kunststoff oder Papier eine Schicht
aus einem hydrophoben und oleophoben Silikonkautschuk und
eine strahlungsempfindliche Reproduktionsschicht in die-

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 2 -

ser oder der umgekehrten Reihenfolge aufweist. Die Reproduktionsschicht enthält als strahlungsempfindliche Verbindung Ammoniumdichromat, Formaldehydkondensate von Diphenylamin-4-diazoniumsalzen oder Polyvinylcinnamat. Die
5 beim Drucken farbführenden Stellen sind entweder freigelegte Teile des Trägermaterials oder durch das Bestrahlen gehärtete Teile der Reproduktionsschicht.

Die Druckplatte gemäß der DE-B 16 71 637 (= US-A
10 3 511 178 und 3 682 633) weist auf einem Trägermaterial zunächst eine strahlungsempfindliche Reproduktionsschicht und darauf eine Beschichtung auf, die gegenüber Druckfarben einen geringeren Ablösewert (geringere adhäsive Wechselwirkung) als das Trägermaterial hat. Die letzge-
15 nannte Beschichtung besteht entweder aus einem Polysiloxan (Silikonelastomer) oder einer fluorhaltigen organischen Verbindung wie einem Homopolymer aus dem Methylacrylsäureester des Perfluoroctanols.

20 Weitere Ausgestaltungen von Druckplatten für den wasserlosen Offsetdruck bzw. von dafür geeigneten Verbindungen sind beispielsweise den folgenden Druckschriften zu entnehmen:

25 In der DE-A 25 24 562 (= GB-A 1 501 128) werden strahlungsempfindliche Beschichtungen beschrieben, die ein aromatisches Diazoniumkation, ein Anion einer Perfluoralkylgruppen aufweisenden Carbon- oder Sulfonsäure und gegebenenfalls ein polymeres organisches Bindemittel
30 enthalten. Von dieser Schicht soll nach dem Bestrahlen

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

direkt, d. h. ohne Entwicklungsschritt, gedruckt werden können.

- Der EP-A 0 037 094 ist zu entnehmen, daß strahlungsempfindliche Polymere (u.a. für den Einsatz als Beschichtung für Druckplatten) hergestellt werden können, die Copolymerisate aus a) Acrylsäure- oder Methacrylsäure-perfluoralkylestern und b) Acrylsäure- oder Methacrylsäure-azidobenzoyloxy-alkylestern sind. Strahlungsempfindliche Reproduktionsschichten können neben diesen Copolymerisaten auch noch wäßrig-alkalisch entwickelbare organische Bindemittel und übliche Hilfsmittel enthalten. Nach der Bestrahlung und Entwicklung wird auf dem Trägermaterial ein Reliefbild erzeugt.
- Die farbabweisenden Bereiche praktisch aller dieser bekannten Flachdruckplatten enthalten entweder Polysiloxane oder hochfluorierte organische Verbindungen. Obwohl die Polysiloxane ein hervorragendes Farbabstoßungsvermögen aufweisen, haben Platten mit derartigen Substanzen den Nachteil, daß die zu ihrer Verarbeitung verwendeten Geräte und Materialien durch die Polysiloxane dauerhaft verunreinigt werden, so daß sie kaum noch zu anderen Zwecken genutzt werden können.
- Ein weiterer Nachteil der bisher verfügbaren wasserlos druckenden Offsetplatten ist es, daß sie, von wenigen Ausnahmen abgesehen, mit lichthärtbaren Schichten bzw. Verbindungen arbeiten und damit positiv arbeiten. Die Umkehr ergibt sich daraus, daß in der Regel die belichte-

ten Bereiche mit der darüberliegenden farbabweisenden Schicht bei der Entwicklung stehenbleiben und von dem freigelegten Schichtträger oder einer farbannehmenden Unterschicht gedruckt wird.

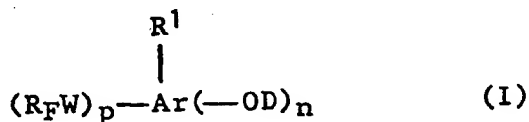
5

Eine der wenigen bekannten negativ arbeitenden Platten für den wasserlosen Offsetdruck ist in der DE-A 29 43 379 beschrieben. Dort befindet sich auf einem Schichtträger eine lichtempfindliche Schicht, die einen 1,2-Chinon-
10 diazidsulfonsäureester eines Phenolharzes enthält, wobei nicht mehr als 20 % der Schicht in Ethanol löslich sind. Über der lichtempfindlichen Schicht liegt eine Silikon-
gummischicht. Die Platte erfordert eine Entwicklung mit Ethanol, da die farbabweisende Deckschicht von wässrigen
15 Entwicklerlösungen nicht benetzt wird.

Aufgabe der Erfindung war es, eine vorsensibilisierte Druckplatte, die sich mit wässrigen Lösungen zu einer ohne Befeuchtung ein negatives Bild der Vorlage druckenden
20 Flachdruckform verarbeiten läßt, sowie neue lichtempfindliche Verbindungen vorzuschlagen, die zum Einsatz in der vorsensibilisierten Druckplatte geeignet sind.

Erfindungsgemäß werden neue Perfluoralkylgruppen aufwei-
25 sende 1,2-Naphthochinon-2-diazidsulfonsäureester der allgemeinen Formel I

30



HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 5 -

vorgeschlagen, worin

Ar einen ein- bis dreikernigen aromatischen Rest,

D einen 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder einen
1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylrest,

5 R_F einen Perfluoralkylrest mit 5 bis 15 Kohlen-
stoffatomen,

W eine Einfachbindung oder eine der Gruppen

	-(CH ₂) _m COO-	-(CH ₂) _m OOC-CHR ² -O-
10	-(CH ₂) _m O-C ₆ H ₂ O-COO-	-(CH ₂) _m OOC-
	-(CH ₂) _m OOC-C ₆ H ₂ O-COO-	-(CH ₂) _m SO ₂ NH-
	-(CH ₂) _m OOC-CH=CH-COO-	-C ₆ H ₄ SO ₂ NH-
	-(CH ₂) _m CO-	-(CH ₂) _m CONH-
	-(CH ₂) _m SO ₃ -	-(CH ₂) _m OOC-C ₆ H ₂ O-CONH-
15	-C ₆ H ₄ SO ₃ -	-(CH ₂) _m OOC-CH=CH-CONH-,

R¹ ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl-
oder Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,
eine Acetyl- oder Propionylgruppe,

20 R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,

m 0 oder eine Zahl von 1 bis 6,

n eine Zahl von 1 bis 3,

o eine Zahl von 1 bis 12 und

p eine Zahl von 1 bis 3

25

bedeutet.

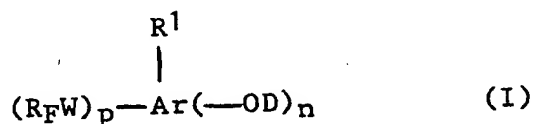
Erfindungsgemäß wird ferner ein lichtempfindliches

Reproduktionsmaterial für die Herstellung von wasserlos

30 druckenden Flachdruckformen, bestehend aus einem Schicht-

träger und einer lichtempfindlichen Schicht, die ein 1,2-Naphthochinondiazid enthält, vorgeschlagen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das 1,2-Naphthochinondiazid eine Verbindung der allgemeinen Formel I

5



10 ist, worin

Ar einen ein- bis dreikernigen aromatischen Rest,
D einen 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder einen
1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylrest,
15 R_F einen Perfluoralkylrest mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen,
W eine Einfachbindung oder eine der Gruppen

20	$-(\text{CH}_2)_m\text{COO}-$ $-(\text{CH}_2)_m\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{COO}-$ $-(\text{CH}_2)_m\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{COO}-$ $-(\text{CH}_2)_m\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ $-(\text{CH}_2)_m\text{CO}-$ $-(\text{CH}_2)_m\text{SO}_3-$	$-(\text{CH}_2)_m\text{OOC}-\text{CHR}^2-\text{O}-$ $-(\text{CH}_2)_m\text{OOC}-$ $-(\text{CH}_2)_m\text{SO}_2\text{NH}-$ $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}-$ $-(\text{CH}_2)_m\text{CONH}-$ $-(\text{CH}_2)_m\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{CONH}-$ $-(\text{CH}_2)_m\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CONH}-$
25	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3-$	

R¹ ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Acetyl- oder Propionylgruppe,
30 R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 7 -

- m 0 oder eine Zahl von 1 bis 6,
n eine Zahl von 1 bis 3,
o eine Zahl von 1 bis 12 und
p eine Zahl von 1 bis 3

5

bedeutet.

10 In den erfindungsgemäßen Verbindungen sind die Perfluor-
alkylgruppen R_F gesättigt oder ungesättigt, verzweigt
oder unverzweigt; sie sind bevorzugt unverzweigt und
weisen maximal zwei Doppelbindungen im Molekülrest auf.

15 Die Gruppe Ar kann ein vom Benzol, Naphthalin, Anthracen
oder Phenanthren abgeleiteter Rest sein. Sie kann auch
mit Vorteil aus zwei durch eine Einfachbindung oder eine
der Gruppen -O-, -S-, -C_rH_{2r}- mit r=1-10, -CO- oder
-SO₂- verbundenen Benzolringen bestehen. Im allgemeinen
werden Verbindungen bevorzugt, in denen Ar keine anellier-
20 ten Benzolringe enthält. Besonders bevorzugt werden Ver-
bindungen, in denen Ar ein Benzophenonrest ist.

25 Unter den fluorierten Resten werden solche bevorzugt,
in denen W eine der Gruppen -(CH₂)_mCOO-, -(CH₂)_mOOC-
CH=CH-COO-, -C₆H₄SO₃-, -(CH₂)_mCO- und -(CH₂)_mOOC- ist.

25

Es werden ferner solche Verbindungen bevorzugt, in denen
p = 1 oder 2, insbesondere gleich 1, n = 2 oder 3, m =
0, 1 oder 2 und o eine Zahl von 1 bis 4 ist; R² hat be-
vorzugt nicht mehr als 3 Kohlenstoffatome.

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können analog zu bekannten Verbindungen wie folgt hergestellt werden:

1.) Durch stufenweise oder gleichzeitige Einführung von
5 mindestens einer Perfluoralkylgruppe und mindestens einer
Naphthochinondiazidsulfonylgruppe in eine aromatische
Polyhydroxyverbindung. Dabei wird die Polyhydroxyverbin-
dung $R^1\text{-Ar(OH)}_{n+p}$ mit einer Verbindung $R_F\text{WX}$ und einem
1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder -5-sulfonylhalogenid
10 umgesetzt. X bedeutet ein Halogenatom, wobei als Halogen
allgemein Chlor bevorzugt wird.

2.) Durch Umsetzen von Phenolen $R^1\text{-Ar(OH)}_n$ mit
15 Fluoralkylhalogeniden oder Fluoralkansäurehalogeniden
 $R_F\text{WX}$ unter Friedel-Crafts-Bedingungen. Dabei kann W
die Bedeutung $-(\text{CH}_2)_m\text{COO-}$, $-(\text{CH}_2)_m\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-COO-}$,
 $-(\text{CH}_2)_m\text{OOC-CH=CH-COO-}$ oder $-(\text{CH}_2)_m\text{CO-}$ haben oder
eine Einfachbindung sein.

20 Diese Verbindungen können auch aus entsprechenden Ver-
bindungen $R^1\text{-Ar(OWR}_F\text{)(OH)}_{n-1}$ durch Fries'sche Ver-
schiebung erhalten werden. Anschließend werden die
OH-Gruppen mit Naphthochinondiazidsulfonsäurechlorid
umgesetzt.

25

3.) Durch Veresterung von aromatischen Hydroxycarbon-
säuren mit Perfluoralkylalkoholen und Umsetzung der
Hydroxygruppen mit Naphthochinondiazidsulfonsäure-
chlorid. Als aromatische Hydroxycarbonsäuren sind auch
30 Hydroxynaphthoesäuren geeignet.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 9 -

4.) Durch Umsetzen von Aminophenolen $R^1\text{-Ar(NH}_2\text{)(OH)}_n$ mit einem Acylhalogenid $R_F\text{WX}$ zur Acylaminoverbindung und anschließende Veresterung der OH-Gruppen mit Naphthochinondiazidsulfonsäurehalogenid.

5

Die erfindungsgemäßen fluorierten Naphthochinondiazide werden in lichtempfindlichen Reproduktionsmaterialien eingesetzt, die in üblicher Weise aus einem Schichtträger und einer lichtempfindlichen Schicht bestehen.

10

Die lichtempfindliche Schicht kann allein aus den neuen Naphthochinondiaziden bestehen. Sie enthält aber bevorzugt weitere übliche Bestandteile, insbesondere ein polymeres Bindemittel. Als Bindemittel werden vor allem

15

wasserunlösliche, in wäßrig-alkalischen Lösungen lösliche Polymere bevorzugt.

20

Geeignete Bindemittel sind natürliche Harze wie Schellack und Kolophonium und synthetische Polymere, wie Mischpolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid oder Mischpolymerisate der Acryl- oder Methacrylsäure, insbesondere mit Acryl- oder Methacrylsäureestern. Bevorzugt werden die für Positivplatten bewährten Novolake, besonders die höherkondensierten Harze aus substituierten Phenolen, z. B. Kresolen, und Formaldehyd. Auch Polyvinylphenole können mit Vorteil eingesetzt werden.

25

30

Als besonders vorteilhaft zur Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen haben sich solche Bindemittel erwiesen, die Einheiten mit seitenständigen Perfluoralkylgruppen enthalten.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 10 -

Als derartige Bindemittel werden insbesondere diejenigen bevorzugt, die in den gleichzeitig eingereichten Patentarmeldungen P 34 21 526.3 (interne Bezeichnung: Hoe 84/K049) und P 34 21 448.8 (interne Bezeichnung: Hoe 84/K050) jeweils mit dem Titel "Perfluoralkylgruppen aufweisende Copolymere (Polymere), sie enthaltende Reproduktionsschichten und deren Verwendung für den wasserlosen Offsetdruck" erstmalig beschrieben sind. Dies sind u. a. Copolymerisate aus Perfluoralkylacrylaten und Acrylaten mit mindestens einer phenolischen OH-Gruppe oder Cokondensate aus einer phenolischen Komponente mit Perfluoralkylgruppen und einer kondensationsfähigen Verbindung.

Die lichtempfindlichen Schichten der erfindungsgemäßen Reproduktionsmaterialien enthalten im allgemeinen 5 bis 65, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% an erfindungsgemäßen Naphthochinondiaziden. Die polymeren Bindemittel sind im allgemeinen in einer Menge von 35 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen, in der Schicht enthalten.

Außer alkalilöslichen Harzen können noch zahlreiche andere Harze mitverwendet werden, bevorzugt Epoxide und Vinylpolymerisate wie Polyvinylacetate, Polyacrylate, Polyvinylacetale, Polyvinylether, Polyvinylpyrrolidone und die Mischpolymerisate der ihnen zugrundeliegenden Monomeren. Der günstigste Anteil an diesen Harzen richtet sich nach den anwendungstechnischen Erfordernissen und dem Einfluß auf die Entwicklungsbedingungen und beträgt im allgemeinen nicht mehr als 20 Gew.-% vom alkalilös-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 11 -

lichen Harz. In geringen Mengen kann die lichtempfindliche Schicht für spezielle Erfordernisse wie Flexibilität, Haftung, Glanz, Färbung und Farbumschlag etc. außerdem noch Substanzen wie Polyglykole, Cellulose-
5 derivate wie Ethylcellulose, Netzmittel, Farbstoffe, Haftvermittler und feinteilige Pigmente sowie bei Bedarf UV-Absorber enthalten.

Zur Beschichtung eines geeigneten Schichtträgers werden
10 die Gemische im allgemeinen in einem Lösungsmittel gelöst. Die Wahl der Lösungsmittel ist auf das vorgesehene Beschichtungsverfahren, die Schichtdicke und die Trocknungsbedingungen abzustimmen. Geeignete Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Gemisch sind Ketone wie Methyl-
15 ethylketon, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Trichlorethylen und 1,1,1-Trichlorethan, Alkohole wie n-Propanol, Ether wie Tetrahydrofuran, Alkoholether wie Ethylenglykolmonoethylether oder 1-Methoxy-propan-2-ol und Ester wie Butylacetat. Es können auch Gemische verwendet werden,
20 die zudem noch für spezielle Zwecke Lösungsmittel wie Acetonitril, Dioxan oder Dimethylformamid enthalten können. Prinzipiell sind alle Lösungsmittel verwendbar, die mit den Schichtkomponenten nicht irreversibel reagieren. Partialether von Glykolen werden besonders
25 bevorzugt.

Als Schichtträger werden meist Metalle verwendet. Für Offsetdruckplatten können eingesetzt werden: walzblankes, mechanisch oder elektrochemisch aufgerauhtes und
30 gegebenenfalls anodisiertes Aluminium, das zudem noch

chemisch, z. B. mit Polyvinylphosphonsäure, Silikaten, Phosphaten, Hexafluorozirkonaten oder mit hydrolysiertem Tetraethylorthosilikat, vorbehandelt sein kann. Weitere geeignete Metalle sind Stahl und Chrom. Da es, im Gegensatz zu üblichen Flachdruckplatten, nicht erforderlich ist, daß die Trägeroberfläche hydrophil ist, können mit Vorteil auch Kupfer, Messing oder andere oleophile Metalle als Trägeroberfläche dienen. Ebenso können Kunststoffolien, wie Polyester-, Polycarbonat-, Polyimid- oder auch Celluloseacetatfolien verwendet werden, deren Oberfläche ggf. zur Erhöhung der Benetzbarkeit durch Druckfarbe vorbehandelt sein kann. Es ist auch möglich, zur Anpassung an das Benetzungsverhalten der gewünschten Druckfarbe eine Zwischenschicht auf den Schichtträger aufzubringen, die sich im Entwickler nicht löst.

Das Trägermaterial dient bei den Druckformen, die aus dem erfindungsgemäßen Reproduktionsmaterial hergestellt werden, im Gegensatz zu sonst üblichen Druckformen, als farbführendes Material. Die nach dem Belichten und Entwickeln stehengebliebene lichtempfindliche Schicht dient als Bildhintergrund und wirkt in trockenem Zustand farb- abstoßend. Zum Druck können dabei sowohl übliche Druckfarben auf Ölbasis als auch spezielle hydrophile Druckfarben dienen, wie sie für den wasserlosen Offsetdruck sowie für den umgekehrten Offsetdruck entwickelt wurden und im Handel erhältlich sind. Da die meisten gebräuchlichen Schichtträgeroberflächen, z. B. aufgerauhtes oder anodisch oxydiertes Aluminium, stark hydrophil sind, werden hydrophile Druckfarben mit Vorteil eingesetzt.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 13 -

Die Beschichtung des Trägermaterials erfolgt in bekannter Weise durch Aufschleudern, Sprühen, Tauchen, Walzen, mittels Breitschlitzdüsen, Rakeln oder durch Gießer-Antrag. Belichtet wird mit den in der Technik üblichen Licht-
5 quellen. Auch das Bestrahlen mit Elektronen oder Lasern stellt eine Möglichkeit zur Bebilderung dar.

Die zum Entwickeln verwendeten wäßrig-alkalischen Lösungen abgestufter Alkalität, vorzugsweise mit einem pH im
10 Bereich von 10-14, die auch kleinere Mengen organischer Lösungs- oder Netzmittel enthalten können, entfernen die vom Licht getroffenen Stellen der Kopierschicht und erzeugen so auf der Platte ein positives Abbild der Vorlage. Wegen der Umkehrwirkung einer wasserlos druckenden
15 Offsetplatte wird im Druck ein Negativ der Vorlage erhalten.

20

25

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 14 -

Die folgenden Ausführungsbeispiele erläutern bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung. Es folgt zunächst eine allgemeine Herstellungsvorschrift für die erfindungsgemäßen Verbindungen. Danach folgen 8 Synthesebeispiele und
5 13 Anwendungsbeispiele. In den Beispielen sind Mengenverhältnisse und Prozentzahlen in Gewichtseinheiten zu verstehen, wenn nichts anderes angegeben ist.

10 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung von Polyhydroxyphenolen mit Chloriden fluorierter organischer Säuren und 1,2-Naphthochinon-2-diazidsulfonsäurechloriden:

0,1(n-1) mol 1,2-Naphthochinon-2-diazidsulfonsäurechlorid, 0,1 mol eines n-wertigen Phenols und 0,1 mol
15 fluoriertes Säurechlorid werden in 350 ml Dioxan gelöst. Dazu tropft man unter Rühren und Eiskühlung (Temperatur maximal 25°C) innerhalb einer Stunde 0,11 n mol Triethylamin, gelöst in 80 ml Dioxan. Anschließend wird noch
20 4 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, vom ausgefallenen Triethylaminhydrochlorid abfiltriert und die Lösung in ca. 4 Liter Eiswasser, das mit Salzsäure auf etwa pH 3 gehalten wird, eingerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Umlufttrockenschrank
25 über Nacht bei 30°C getrocknet. Die Struktur der Verbindungen wird jeweils durch Kernresonanz-(NMR)-Spektren für ^1H und ^{19}F bestätigt.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 15 -

Synthesebeispiele 1 bis 6

Umsetzungen von 1 mol 2,3,4-Trihydroxy-benzophenon mit
2 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazidsulfonsäurechlorid und
5 1 mol fluoriertem Säurechlorid.

10

15

20

25

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Tabelle I

- 16 -

Synthese- beispiel Nr.	D-Cl	R _F WCl	Produkte				
			Summenformel	Aus- beute %	% F		% N
					ber.	gef.	
1	D ₅ -Cl	CF ₃ (CF ₂) ₅ CH ₂ COCl	C ₄₁ F ₁₄ H ₁₉ O ₁₁ N ₄ S ₂	92	24,3	24,2	5,2 4,5
2	D ₅ -Cl	CF ₃ (CF ₂) ₇ CH ₂ COCl	C ₄₃ F ₁₇ H ₁₉ O ₁₁ N ₄ S ₂	90	28,0	29,9	4,9 3,7
3	D ₄ -Cl	"	"	98	24,3	25,2	5,2 4,8
4	D ₅ -Cl	CF ₃ (CF ₂) ₆ CH ₂ CH ₂ COO-C(=O)-CH ClCO-CH	C ₄₆ F ₁₆ H ₂₃ O ₁₃ N ₄ S ₂	87	25,1	28,7	4,6 3,7
5	D ₅ -Cl	CF ₃ (CF ₂) ₆ COCl	C ₄₁ F ₁₅ H ₁₇ O ₁₁ N ₄ S ₂	60	26,1	29,5	5,1 4,2
6	D ₅ -Cl	C ₈ F ₁₇ -m-Phenylen-SO ₂ Cl	C ₄₇ H ₂₁ F ₁₇ O ₁₂ N ₄ S ₃	93	25,8	26,9	4,5 4,2

D₅ = 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonyl

D₄ = 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfonyl

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 17 -

Synthesebeispiel 7

A) Herstellung von 1,3-Dihydroxy-4-perfluorooctanoyl-
benzol

5

11 g (0,1 mol) Resorcin werden in 150 ml 1,2-Dichlor-
ethan 10 Minuten am Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird
dann unter Rühren im Eisbad auf 0°C abgekühlt und in
einer Portion mit 32 g wasserfreiem Aluminiumchlorid
10 versetzt. Im Verlauf von 2 Stunden werden bei 0-5°C
43,2 g (0,1 mol) Perfluorooctansäurechlorid zugetropft.
Dann wird das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch
noch 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch
wird dann auf Eis gegossen und mit Methylenchlorid mehr-
15 mals extrahiert; die vereinigten Extrakte werden mit
Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und
am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt.

Ausbeute: 45,9 g = 91 % d. Th.

20

Summenformel: $C_{14}F_{15}H_5O_3$ % F: ber: 56,3; gef.: 56,3

B) Umsetzung von 1,3-Dihydroxy-4-perfluorooctyl-benzol mit
1,2-Naphthochinon-2-diazidsulfonsäurechlorid

25

25,3 g des Reaktionsprodukts aus A und 26,8 g 1,2-Naphtho-
chinon-2-diazid-5-sulfonsäurechlorid werden in etwa 200 ml
Aceton gelöst, und zu der Lösung werden 11 g Triethyl-
amin, gelöst in 50 ml Aceton, innerhalb von 30 Minuten
zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur durch Eisküh-

30

Summenformel: C₃₄F₁₅H₁₃O₉N₄S₂

% F:	ber.: 29,4
	gef.: 28,6
% N:	ber.: 5,8
	gef.: 5,6

A) Herstellung von Gallussäureperfluorooctylester

2,8 g Gallussäure (0,0165 mol), 14 g Perfluorooctyl-ethanol (0,03 mol) und 2 g des sauren Ionenaustauschers Amberlyst^(R)15 werden 6 Stunden auf 110-130°C erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Alkohols im Vakuum wird der Kolbeninhalt in 30 g Diisopropylether und 5 g Ethylacetat gelöst. Nach Abfiltrieren des Ionenaustauschers wird durch Zugabe von Benzin das Reaktionsprodukt langsam ausgefällt.

Ausbeute: 6 g ockerfarbenes Pulver = 59 % d.Th.
Schmp.: 170-172°C

Die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren stimmen mit der angenommenen
5 Struktur überein.

B) Umsetzung des Gallussäureperfluorooctylesters mit
1,2-Naphthochinon-2-diazidsulfonsäurechlorid

10 5 g des unter A erhaltenen Gallussäureesters werden auf
die gleiche Weise wie in Synthesebeispiel 7B mit 8,75 g
Naphthochinondiazidsulfonsäurechlorid durch Zutropfen von
4 g Triethylamin in 100 ml Dioxan umgesetzt.

15 Ausbeute: 10,5 g = 99 % d.Th. % F: ber.: 24,6
gef.: 23,3
% N: ber.: 6,4
gef.: 6,4

20 Anwendungsbeispiele 1 bis 12

Auf elektrochemisch aufgerauhte Aluminiumplatten werden Beschichtungslösungen aufgebracht, mit Warmluft angetrocknet und 1 Minute im Trockenschrank bei 100°C nachgetrocknet. Die Platten werden mit einer Metallhalogenidlampe (5 kW) im Abstand von 100 cm zwischen Lampe und Vakuumkopierrahmen 100 Sekunden durch eine Negativvorlage eines Stufenkeils belichtet und anschließend mit einer Lösung von

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 20 -

7 g Natriummetasilikat x 9 H₂O,
0,05 g des Natriumsalzes eines Fettalkoholpoly-
glykolether-schwefelsäureesters und
0,01 g eines handelsüblichen Antischaummittels in
5 92,9 g Wasser

entwickelt. Nach Waschen mit Wasser und kurzem Trocknen
bei 100°C werden die Platten mit einer handelsüblichen
Druckfarbe für wasserlosen Offsetdruck mittels einer
10 Rolle eingefärbt.

In der folgenden Tabelle II ist der Gehalt der Beschich-
tungslösungen an Bindemittel und an Naphthochinondiazid-
verbindung aus einem der Synthesebeispiele 1 bis 8 in
15 Gewichtsteilen angegeben. Jede Beschichtungslösung
enthält ferner 0,02 Gewichtsteile 4-Phenylazo-diphenyl-
amin zur Anfärbung der Schicht sowie 19 Gewichtsteile
Butanon und 5 Gewichtsteile 1-Methoxy-propan-2-ol als
Lösemittel.

20 Als Ergebnisse der Auswertung sind angegeben die Schicht-
qualität der trockenen lichtempfindlichen Schicht vor dem
Belichten und die Anzahl der Halbtonkeilstufen nach dem
Entwickeln und Einfärben. Es wird ein Halbtonstufenkeil
25 mit 13 Dichtestufen verwendet, die sich um jeweils 0,15
unterscheiden, und es ist jeweils die Zahl der ersten
freien und der letzten gedeckten Stufe angegeben.

Es ist ferner die visuelle Beurteilung der Farbabstoßung
30 in den Nichtbildstellen (Schicht) und der Farbannahme in

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 21 -

den Bildstellen (Träger) angegeben. Diese Eigenschaften sowie die Entwickelbarkeit der Schichten werden außerdem durch Betrachten der Felder der Rasterstufenkeile beurteilt. Die Rasterstufenkeile haben 12 Felder mit Flächen-

5 deckungen von 5 % (Feld 12) bis 95 % (Feld 1); es ist jeweils die Nummer des Felds angegeben, bis zu dem die Nichtbildstellen Farbe abstoßen, sowie die Nummer des Felds, von dem an die Bildstellen Farbe annehmen. Die Angaben werden für das 60er Raster (60 Linien/cm) und das

10 120er Raster (120 Linien/cm) gemacht. Eine optimale Entwicklung und Differenzierung zwischen farbabweisenden Schicht- und farbannehmenden Hintergrundbereichen ist erreicht, wenn das Feld 1 (5 %-Rasterpunkte) schon gute Farbannahme zeigt und das Feld 12 (95-% Rasterpunkte) an

15 den Nichtbildstellen noch genügend farbabstoßend ist, um eine ganzflächige Einfärbung zu verhindern.

20

25

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 22 -

Tabelle II

Anwendungs- beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Bindemittel *)	Menge in Gewichtsteilen											
B1												0,5
B2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5				
B3									0,8	0,8		
B4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5				0,5
B5											1,0	
Vernetzer **)												0,5
Verbindung von Synthesebeispiel	Menge in Gewichtsteilen											
1	1,0								1,2			
2		1,0										
3			1,0									
4				1,0						1,4		1,0
5					1,0							
6						1,0						
7							1,0				1,0	
8								1,0				
Schicht- qualität	s g	s g	s g	g	g	m	s g	s g	m	m	schl	g
Entwicklungs- zeit (s)	60	60	60	60	30	60	60	60	600	150	120	60
Halbtronkeil frei ab/ gedeckt bis	9/7	8/6	8/6	8/6	-/13	8/6	8/6	10/6	9/6	5/5	8/3	8/7
Farbabstoßung	g	g	g	g	schl m	g	m	g	g	g	g	g
Farbannahme	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	m	g
Rasterkeil Nichtbildstellen abstoßend bis												
60er Raster	1	1	2	1	4	2	1	2	1	1	1	1
120er Raster	3	2	3	2	5	3	2	3	3	2	5	2
Bildstellen, Farbannahme ab												
60er Raster	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
120er Raster	12	12	12	12	12	11	12	12	11	12	12	12

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 23 -

Bindemittel*): Die verwendeten Bindemittel B1 bis B5
werden im Folgenden erläutert

Vernetzer **): Hexamethoxymethylmelamin

5 s.g. = sehr gut; g = gut; schl = schlecht; m = mäßig

Herstellung von B1

36 Gewichtsteile eines Polyvinylphenols mit dem mittleren
Molekulargewicht 4500 werden mit 30 Gewichtsteilen

10 Maleinsäuremonochlorid-monoperfluoralkylethylester in
Aceton in Gegenwart der äquivalenten Menge Triethylamin
umgesetzt. Die Perfluoralkylgruppe hat die Summenformel

$C_{7,5}F_{16}$.

Schmelzbereich: 180-200°C

15

Herstellung von B2

Es wird wie bei B1 gearbeitet, nur wird das Polyvinyl-
phenol durch die gleiche Menge eines Polyvinylphenols mit
dem mittleren Molekulargewicht 10000 ersetzt. Schmelz-

20 bereich: 170-190°C.

Herstellung von B3

24,6 Gewichtsteile eines Kresol-Formaldehyd-Novolaks mit
dem Schmelzbereich 105-120°C nach DIN 53181 werden in

25 Aceton und in Gegenwart der äquivalenten Menge Triethyla-
min mit 33,2 Gewichtsteilen des bei B1 angegebenen
Maleinsäurederivats umgesetzt.

Schmelzbereich: 100-120°C

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 24 -

Herstellung von B4

Es wird wie bei B 3 gearbeitet, jedoch werden 16,6
Gewichtsteile des Maleinsäurederivats eingesetzt.

Schmelzbereich: 130-150°C

5

Herstellung von B5

60 Gewichtsteile des Mischesters aus Ethylenglykol,
Acrylsäure und o-Hydroxybenzoesäure werden mit 40
Gewichtsteilen $C_7F_{15}CH_2CH_2OCO-CH=CH_2$ copolymerisiert.

10

Anwendungsbeispiel 13

Eine Druckplatte der im Anwendungsbeispiel 12 angegebenen
Zusammensetzung wird wie dort belichtet, dann ohne zu
entwickeln 4 Minuten auf 120°C erwärmt und danach noch-
mals 100 Sekunden ohne Vorlage belichtet. Beim Entwickeln
mit dem in den Anwendungsbeispielen 1 bis 12 angegebenen
Entwickler lösen sich innerhalb von 3 Minuten die nicht
bildmäßig belichteten Schichtbereiche ab, so daß beim
Einfärben mit Druckfarbe ein Positivbild der Vorlage
erhalten wird.

15

20

Der Halbtonkeil ist bis Stufe 6 frei und ab Stufe 7
gedeckt.

25

Im 60er Rasterkeil sind die Nichtbildstellen im Feld 12
noch abstoßend und die Bildstellen im Feld 1 bereits
farbannehmend.

30

Im 120er Rasterkeil stoßen die Nichtbildstellen ebenfalls
im Feld 12 noch ab und nehmen die Bildstellen im Feld 2
bereits Farbe an.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

84/K051

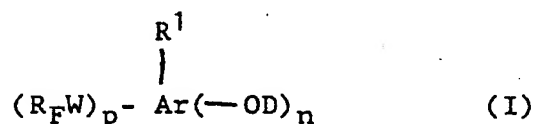
- 25 -

28. Mai 1985
WLK-Dr.N.-ur

Patentansprüche

1. Perfluoralkylgruppen aufweisende 1,2-Naphthochinon-2-diazidsulfonsäureester der allgemeinen Formel I

5



10 worin

- Ar einen ein- bis dreikernigen aromatischen Rest,
D einen 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder einen
1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylrest,
R_F einen Perfluoralkylrest mit 5 bis 15 Kohlen-
stoffatomen,
15 W eine Einfachbindung oder eine der Gruppen

15

- | | |
|---|---|
| - (CH ₂) _m COO- | - (CH ₂) _m OOC-CHR ² -O- |
| - (CH ₂) _m O-C ₆ H ₄ O-COO- | - (CH ₂) _m OOC- |
| 20 - (CH ₂) _m OOC-C ₆ H ₄ O-COO- | - (CH ₂) _m SO ₂ NH- |
| - (CH ₂) _m OOC-CH=CH-COO- | - C ₆ H ₄ SO ₂ NH- |
| - (CH ₂) _m CO- | - (CH ₂) _m CONH- |
| - (CH ₂) _m SO ₃ - | - (CH ₂) _m OOC-C ₆ H ₄ O-CONH- |
| - C ₆ H ₄ SO ₃ - | - (CH ₂) _m OOC-CH=CH-CONH-, |

20

25

- R¹ ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl-
oder Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,
eine Acetyl- oder Propionylgruppe,
R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
30 m 0 oder eine Zahl von 1 bis 6,

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 26 -

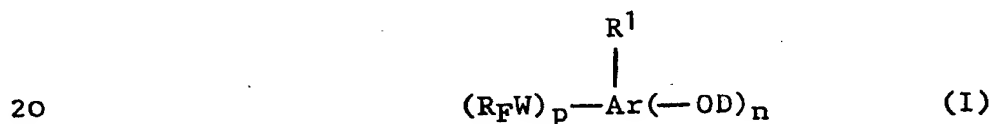
n eine Zahl von 1 bis 3,
o eine Zahl von 1 bis 12 und
p eine Zahl von 1 bis 3

5 bedeutet.

2. Naphthochinondiazidsulfonsäureester nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß Ar ein Benzophenonrest ist.

10

3. Lichtempfindliches Reproduktionsmaterial für die
Herstellung von wasserlos druckenden Flachdruckformen,
bestehend aus einem Schichtträger und einer lichtemp-
findlichen Schicht, die ein 1,2-Naphthochinondiazid
15 enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das 1,2-Naphtho-
chinondiazid eine Verbindung der allgemeinen Formel I

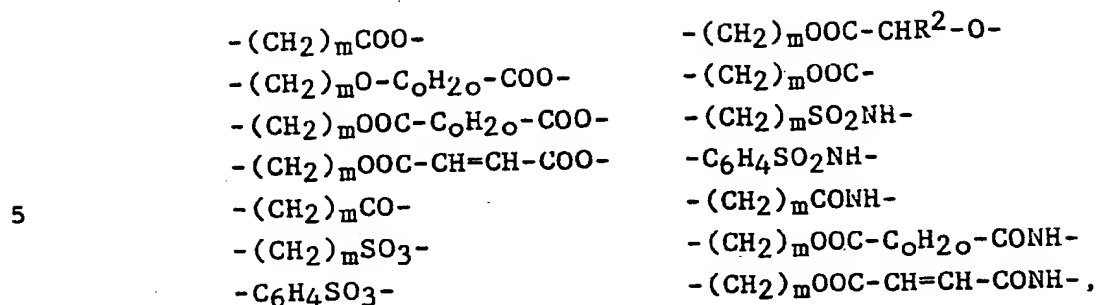


ist, worin

25 Ar einen ein- bis dreikernigen aromatischen Rest,
D einen 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder einen
1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylrest,
R_F einen Perfluoralkylrest mit 5 bis 15 Kohlen-
stoffatomen,
30 W eine Einfachbindung oder eine der Gruppen

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 27 -



- 10 R^1 ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Acetyl- oder Propionylgruppe,
- R^2 eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
- m 0 oder eine Zahl von 1 bis 6,
- n eine Zahl von 1 bis 3,
- 15 o eine Zahl von 1 bis 12 und
- p eine Zahl von 1 bis 3

bedeutet.

- 20 4. Lichtempfindliches Reproduktionsmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es ferner ein wasserunlösliches, in wäßrig-alkalischen Lösungen lösliches polymeres Bindemittel enthält.
- 25 5. Lichtempfindliches Reproduktionsmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel Einheiten mit jeweils mindestens einem Perfluoralkylrest mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0167778

Nummer der Anmeldung

EP 85 10 6567

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	US-A-4 024 122 (D.L. ROSS et al.) * Spalten 1-4 *	1	C 07 C 143/68 G 03 F 7/08
A	DE-A-3 215 112 (KONISHIROKU PHOTO INDUSTRY) * Patentansprüche *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 07 C 143/00 G 03 F 7/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17-09-1985	Prüfer MOREAU J.M.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			